

Ein Beitrag zur Kristallisationskinetik
von Polyäthylensuccinat

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Steiner
aus Beuthen

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550805_0062

Ein Beitrag zur Kristallisationskinetik
von Polyäthylensuccinat

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Steiner
aus Beuthen



Eingereicht: 29. April 1964

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 1964

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Kurt Ueberreiter

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Vetter

Promotion am:

16. DEZ. 1964

Die vorliegende Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. rer. nat. Kurt Ueberreiter angefertigt. Es ist mir ein besonderes Anliegen, ihm für die interessante Themenstellung und für seine großzügige Förderung herzlich zu danken.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	<u>Einleitung</u>	9
2.	<u>Herstellung und Charakterisierung von Polyäthylensuccinat</u>	11
3.	<u>Das mikroskopische Bild der Kristallisation von Polyäthylensuccinat</u>	13
3.1	Die Keimbildung	13
3.2	Das Sphärolithwachstum	14
4.	<u>Die dilatometrische Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit von Polyäthylensuccinat</u> .	16
4.1	Apparatives und Meßmethodik	16
4.2	Ergebnisse und Diskussion	17
4.21	Die Erfassung des "Kristallisationsgrades" . .	17
4.22	Die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Aufschmelzzeit	20
4.23	Die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit bei Zusatz von Glaspulver	21
4.24	Die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Kristallisationstemperatur	21
4.25	Der Temperaturverlauf während der Messung . . .	22
4.251	Allgemeines	22
4.252	Die Abkühlung der Proben	25
4.253	Der Temperaturverlauf während der Kristallisation	26
5.	<u>Das Gesamtbild der Kristallisation von Polyäthylensuccinat</u>	31
5.1	Keimbildung und Wachstum im Vergleich zur Gesamtkristallisation	31
5.2	Diskussion über die Induktionsperiode	32
5.3	Zusammenfassende Darstellung der Temperaturabhängigkeit von Keimbildung, Sphärolithwachstum und der Gesamtkristallisation	33

6.	<u>Die Anwendung der Avrami-Beziehung auf die Kristallisation von Polyäthylensuccinat</u> . . .	35
6.1	Allgemeines	35
6.2	Der Einfluß der Abkühlung und der Kristallisationswärme	43
6.3	Der Einfluß der Festlegung des Kristallisationsbeginns auf die Avrami-Auswertung . . .	45
6.4	Der Einfluß des "Kristallisationsgrades" . .	48
7.	<u>Die Kristallisationskinetik von Polyäthylensuccinat anhand der Avrami-Beziehung</u>	50
7.1	Einleitung	50
7.2	Die Kristallisationskinetik von P Ä S bei tiefen Temperaturen	51
7.3	Die Kristallisationskinetik von Polyäthylensuccinat bei hohen Temperaturen	52
8.	<u>Zusammenfassung</u>	57
9.	<u>Literaturverzeichnis</u>	59

1. Einleitung

Ueberreiter, Kanig und Brenner¹⁾ haben die Kristallisationsgeschwindigkeit von Polyäthylensuccinat in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Temperatur dilatometrisch gemessen. In der vorliegenden Arbeit werden diese Untersuchungen eingehender fortgeführt und zur Kristallisationskinetik von P Ä S weitere Erkenntnisse und Ergebnisse beige-steuert.

Der einfachste beständige lineare Polyester, Polyäthylensuccinat (P Ä S), hergestellt durch Polykondensation von Glykol und Bernsteinsäure, eignet sich besonders gut als Modellsubstanz für kristallisationskinetische Untersuchungen. Da P Ä S beim Kristallisieren Sphärolithe bildet, kann deren Wachstum sowie auch die Keimbildung mikroskopisch leicht verfolgt werden. Zum anderen gehört P Ä S zu den wenigen Polymeren, deren Kristallisationsgeschwindigkeit über einen so großen Temperaturbereich gemessen werden kann, daß auch das Geschwindigkeitsmaximum erfaßt werden kann.

Kristallisationskinetische Untersuchungen von P Ä S liegen nur noch von Takayanagi²⁾ vor, dessen Ergebnisse aber mit den Untersuchungen dieser Arbeit nicht im Einklang stehen.

Zur Beschreibung des Kristallisationsverlaufs von Polymeren steht bisher nur die von Avrami³⁻⁵⁾ durch Kombination von Keimbildung und Kristallwachstum für niedermolekulare Stoffe theoretisch abgeleitete Beziehung zur Verfügung. Danach gilt für den amorphen Teil:

$$\Theta = \exp(-k \cdot t^n),$$

worin k die Geschwindigkeitskonstante, n eine vom Kristallisationsmechanismus abhängige Konstante und t die Zeit bedeuten. Viele Autoren⁶⁻⁵⁰⁾ wenden die Avrami-Beziehung auf Polymere an. Über die Art und das Ausmaß ihrer Anwendbarkeit aber besteht bis jetzt noch keine Übereinstimmung. Es ist das Ziel dieser Arbeit, am Beispiel von P Ä S zu diesem Problem einen Beitrag zu liefern.

2. Herstellung und Charakterisierung von Polyäthylensuccinat

P Ä S wurde nach den verschiedensten Methoden hergestellt und vorbehandelt, um den Einfluß der Vorgeschichte auf das Kristallisationsverhalten zu untersuchen.

Die Darstellung erfolgt durch Polykondensation sowohl in der Schmelze als auch in Lösungsmittel in der von R. Mecke und R. L. Schupp⁵¹⁾ entwickelten und von Holtschmidt⁵²⁾ umgebauten Umlaufdestillationsapparatur unter Zusatz von p-Toluosulfonsäure als Katalysator. Die Trennung in einzelne Fraktionen mit verschiedener Kettenlänge erfolgte nach der Methode der fraktionierten Fällung¹⁾ aus Chloroform mit Aether. Aber auch unfractioniertes P Ä S wurde zu kristallisationskinetischen Untersuchungen herangezogen; ebenso zur Verhinderung der Weiterkondensation mit einem Überschuß an Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid behandeltes P Ä S. Auf sorgfältige Reinigung wurde besonderen Wert gelegt. So wurden mit Alkohol die kurzketigen Anteile extrahiert, anschließend aus Chloroform mit Aether fünfmal umgefällt und dann zur Entfernung des Lösungsmittels etwa 4 Stunden in dünner Schicht im Hochvakuum bei 150° aufgeschmolzen.

Trotz der vielfältigen Herstellungs- und Vorbehandlungsmethoden war ein Unterschied in der Kristallisationskinetik der einzelnen Produkte nicht festzustellen.

Die nach den eben beschriebenen Methoden hergestellten Produkte liegen in einem relativ niedrigen Molekulargewichtsbereich von etwa 500 - 2700, wie aus kryoskopischen, ebullioskopischen und Schmelz- und Lösungsmittel-Viskositätsmessungen hervorgeht. Das entspricht einer Schmelzviskosität von 150 - 500 cP bei einer Temperatur von 110° C, gemessen mit der Platte/Kegel-Einrichtung (Firma Haake, Berlin).

Um zu höheren Molekulargewichten zu gelangen, ist es erforderlich, die Substanz zur Entfernung des bei der Kondensation gebildeten Wassers unter Durchleiten eines getrockneten Gases in der Schmelze thermisch zu behandeln⁵³⁾ Bei einer Behandlungszeit von 3 Tagen bei 170°C steigt die Viskosität linear mit der Zeit auf etwa 50.000 cP an. Eine Viskositätszunahme tritt auch bei mit Bernsteinsäureanhydrid behandelten, also bei einem säureendgruppen-einheitlichen⁵⁴⁾ P Ä S auf. Dieses Produkt wird im Gegensatz zu dem unbehandelten durch thermische Einflüsse an der Luft nicht abgebaut⁵³⁾.

Dieses Verhalten von P Ä S ist für die in dieser Arbeit ausgeführten kristallisationskinetischen Untersuchungen ohne Bedeutung, da jeweils nur relativ kurz aufgeschmolzen wurde.

Die Schmelztemperaturen der untersuchten Produkte wurden mit dem von Ueberreiter entwickelten Schmelzpunktsautografen⁵⁵⁾ gemessen und liegen zwischen 90°C und 100°C.

3. Das mikroskopische Bild der Kristallisation von Polyäthylensuccinat

3.1 Die Keimbildung

Die Keimbildung wurde durch Auszählen der neuentstandenen Sphärolithe im Polarisationsmikroskop verfolgt.

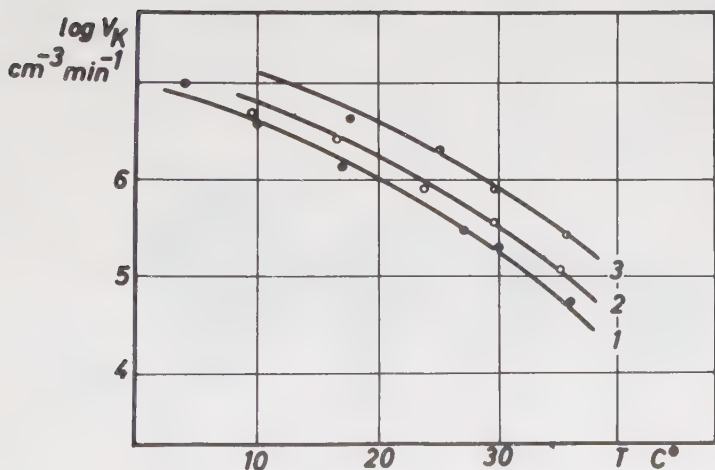


Abb. 1

Zunahme der Keimbildungsgeschwindigkeit mit der Kettenlänge (P Ä S), (1) $M = 1500$;
(2) $M = 2050$; (3) $M = 2700$.

Der starke Temperaturgradient der Keimbildungsgeschwindigkeit ist typisch für Polymere. Außerdem veranschaulicht die Abb. 1, daß längere Molekül-Ketten leichter Keime bilden können, was darauf beruht, daß eine Parallellisierung

der Ketten zur Bildung des ersten geordneten kristallinen Bereiches bei längeren Einheiten energetisch begünstigt ist (Vgl. dazu das Bild des "Fransenkeimes"). Näher soll darauf im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

3.2 Das Sphärolith-Wachstum

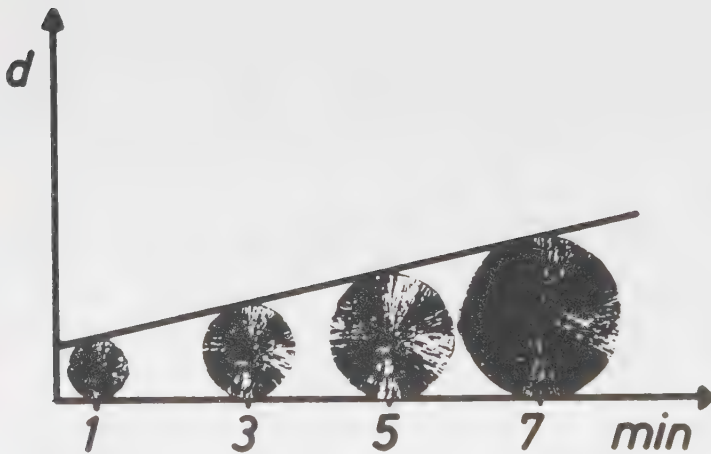


Abb. 2

Wachsender Sphärolith, in gleichen Zeit-
abständen fotografiert, P Ä S (M = 1500)

Abb. 2 veranschaulicht, daß die zeitliche Zunahme des Sphärolith-Durchmessers linear erfolgt, wie es bei allen bisher untersuchten polymeren Stoffen beobachtet wurde.

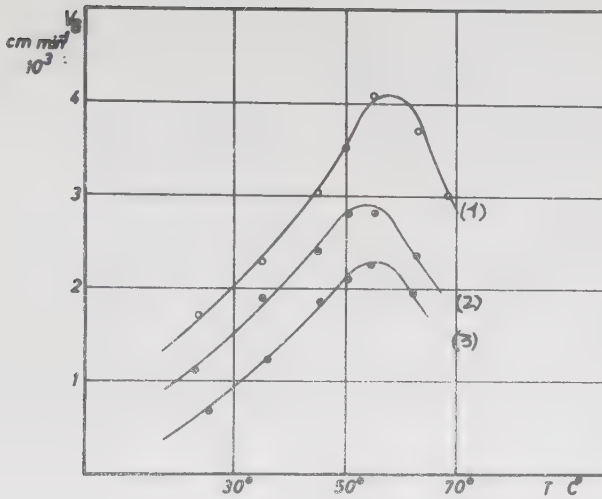


Abb. 3

Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit mit der Kettenlänge, P A S : (1) $n = 1500$; (2) $n = 2050$; (3) $n = 2750$.

Abb. 3 zeigt das übliche Maximum, wie es die Kristallisationstheorien von W. Tanmann und H. Volmer^{56,57)} verlangen. Ferner geht aus obiger Darstellung hervor, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Da der Wachstumsprozeß in der Hauptsache von dem Transport der Moleküle an die Kristallfläche abhängt, bewirken längere, also kinetisch gehemmtere Moleküle (Zunahme der Viskosität) eine Verlangsamung des Kristallwachstums.

4. Die dilatometrische Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit von Polyäthylensuccinat

4.1 Apparatives und Meßmethodik

Die Messungen wurden in den üblichen Dilatometern mit Hg-Füllung nach Wood und Bekkedahl⁵⁸⁾ ausgeführt. Die Füllung der Dilatometer mit Hg geschah nach der verbesserten Methode von K. Ueberreiter und G. Kanig⁵⁹⁾. Es wurden Dilatometergefäße verschiedener Größe und Form (elliptisch, langzylindrisch, kugelförmig) verwendet. Die Innenwandungen der Dilatometergefäße wurden vor der Füllung mit Substanz mit Siliconfett präpariert (siehe dazu Kap. 4.21). Bei den verwendeten Dilatometer-Kapillaren entspricht 1 Skt = 1 cm einem Volumen von $0,0020 \text{ cm}^3$; für die größeren Proben ($> 2 \text{ g}$) wurden Kapillaren mit doppeltem Volumen pro cm eingesetzt. Die Substanzmenge betrug $0,3 - 6 \text{ g}$.

Der Verlauf der Kristallisation wurde selbsttätig durch Abtasten der Hg-Säule in der Kapillare über ein elektromechanisches System mit Übertragung auf einen Schreiber registriert.

Die Proben wurden 30 min bei 150°C aufgeschmolzen. Bei größeren Proben ($> 2 \text{ g}$) ist ein langsames Aufheizen ($0,5^\circ/\text{min}$) erforderlich, um ein Zerspringen der Gefäße zu verhindern. Um eine möglichst schnelle Abkühlung der Proben auf die Kristallisationstemperatur zu erreichen, wurde ein Wasser-Umlaufthermostat mit großem Inhalt (12 Liter) verwendet.

Der Temperaturverlauf wurde über eine in der Mitte des Dilatometergefäßes angebrachtes Cu/Konstantan-Thermoelement gemessen und über ein Spiegelgalvanometer auf einem

Schreiber selbsttätig registriert. Die Zuführung der Drähte erfolgte über ein in das Dilatometergefäß eingeschmolzenes Kapillar-Glasröhrchen. Zum Schutze der Lötstelle gegen Einwirkung von Hg und zur Abdichtung des Dilatometergefäßes wurde Uhu-Plus verwendet. Die Vergleichs-Thermostelle befand sich im Thermostaten und hatte so die genaue Kristallisationstemperatur.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.21 Die Erfassung des "Kristallisationsgrades"

Die Größe der Volumenkontraktion nach beendeter Kristallisation (ΔV) soll als relatives Maß für den Kristallisationsgrad gelten. ΔV ergibt sich aus der Differenz der am Anfang und am Ende abgelesenen Skalenteile wie folgt:

$Skt_0 - Skt_{\infty} = \Delta Skt; \Delta V = \frac{\Delta Skt}{Einwaage}$; (Einwaage in g, Umrechnung Skt in cm^3 s. Kapitel 4.1, S. 16)

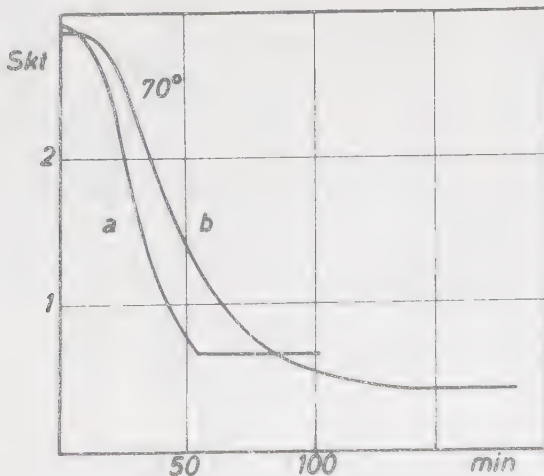


Abb. 4

Kristallisationsverlauf ohne (a) und mit (b) Siliconfett-Präparation der Dilatometergefäße

Abb. 4 veranschaulicht, daß bei Anwendung von nicht mit Siliconfett präparierten Dilatometergefäßen die Erfassung des Kristallisationsverlaufs unvollständig ist. Bei nicht präparierten Gefäßen haftet die Substanz stark an den Wandungen, so daß sich einige Kohnstellen der volumetrischen Erfassung entziehen können.

Alle Messungen wurden daher in mit Siliconfett präparierten Gefäßen ausgeführt.

Die folgende Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Kristallisationsgrades von Proben, welche sich in der Herstellung (verschiedene Molekulargewichte), der Größe und der Form unterscheiden.

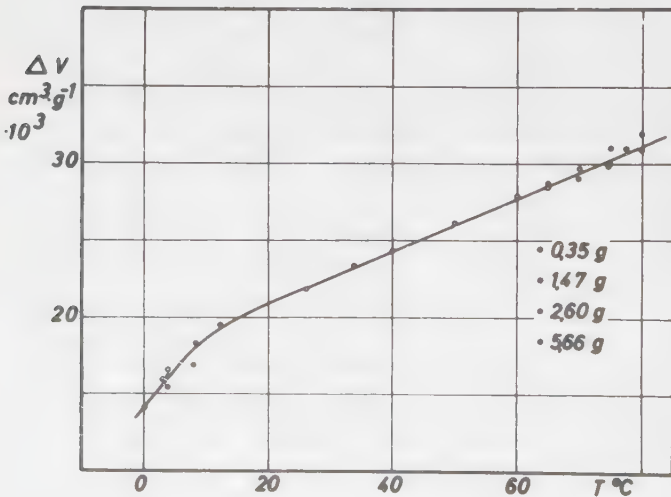


Abb. 5
Temperaturabhängigkeit des Kristallisationsgrades

Aus Abb. 5 geht hervor, daß bei höheren Temperaturen ($> 10^{\circ} \text{C}$) der Kristallisationsgrad mit steigender Temperatur linear zunimmt. Außerdem ist festzustellen, daß die einzelnen Fraktionen von P $\ddot{A}$ S ($M = 800 - 2700$), die deutlich verschiedene Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeiten zeigen, sich durch den gemessenen Kristallisationsgrad nicht unterscheiden. Diese Feststellungen bestätigen die bereits von K. Jander⁶⁰⁾ am gleichen System erhaltenen Ergebnisse.

Ferner ergibt sich aus Abb. 5, daß sowohl die Probengröße als auch die Form der Dilatometergefäße auf ΔV keinen Einfluß hat.

Bei Temperaturen von etwa $< 10^{\circ} \text{C}$ wird eine Abweichung vom linearen Verlauf der Temperaturabhängigkeit von ΔV deutlich. Nach den vorliegenden Messungen ist eine Erklärung für diesen stärkeren Abfall von ΔV mit sinkender Temperatur nicht möglich.

4.22 Die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit
von der Aufschmelzzeit

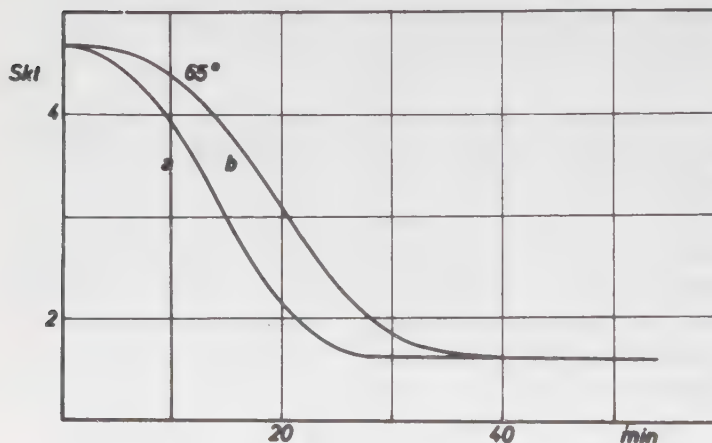


Abb. 6

Kristallisationsverlauf nach verschiedenen
Aufschmelzzeiten

Abb. 6 zeigt Kristallisationskurven der gleichen Probe, die vorher bei $150^{\circ} C$ verschieden lange aufgeschmolzen wurden. Kurve a ist nach einer Aufschmelzzeit von 45 min, Kurve b nach einer Aufschmelzzeit von 15 Std. aufgenommen worden. Die nun anschließend nach einer Aufschmelzzeit von 45 min erhaltene Kurve fällt mit Kurve b zusammen; die Substanz hat sich also in keiner Weise chemisch verändert.

Durch längere thermische Behandlung jedoch wird die Kristallisationsgeschwindigkeit irreversibel herabgesetzt.

Um die Art der Veränderung der Substanz zu prüfen, wurde die Schmelzviskosität gemessen. Dabei ergab sich unerwartet eine Abnahme der Viskosität (von 480 auf 380 cP). Eine Erklärung dafür ist nach den vorliegenden Versuchen noch nicht möglich. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen kann der Einfluß thermischer Vorbehandlung unberücksichtigt bleiben, weil die Aufschmelzzeit kurz gehalten wurde.

4.23 Die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit bei Zusatz von Glaspulver

Um den Einfluß der Glaswandung der Gefäße auf das Kristallisationsverhalten zu prüfen, wurden eine Anzahl Messungen der Kristallisationsgeschwindigkeit von Proben mit 10 % Glaspulver-Zusatz bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Es ergab sich, daß auch bei hohen Temperaturen, bei denen die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr klein ist, ein Einfluß von Glaspulver nicht erkennbar wird.

4.24 Die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Kristallisationstemperatur

Die Schmelztemperatur wurde volumetrisch durch langsames Aufheizen der Probe ($0,4^{\circ}/\text{min}$) im Dilatometer bestimmt. Übereinstimmend mit Takayanagi²⁾ wird festgestellt, daß die Schmelztemperatur in dem hier untersuchten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur ist, bei der die Probe kristallisiert wurde.

4.25 Der Temperaturverlauf während der Messung

4.251 Allgemeines

Der Einfluß der Abkühlung und der Kristallisationswärme auf die kristallisationskinetische Analyse wird vielfach unterschätzt, da weder die Probengröße noch der starke Temperaturgradient der Keimbildungsgeschwindigkeit (s. dazu Kap. 3.1) genügend berücksichtigt wird. Es soll daher in diesem Kapitel am Beispiel von P Ä S gezeigt werden, bei welcher Halbwertszeit es noch sinnvoll ist, eine kristallisationskinetische Analyse vorzunehmen. Aus den Untersuchungen ergeben sich drei Kurvenformen des Temperaturverlaufs während der Messung, wie im folgenden erläutert wird. In den Darstellungen bedeutet ΔT die durch die Kristallisationswärme hervorgerufene Temperaturerhöhung über die Kristallisationstemperatur T_k .

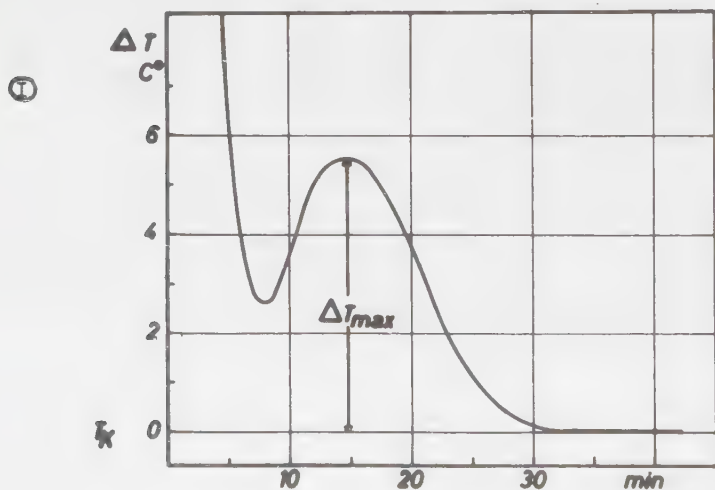


Abb. 7

Temperaturverlauf im Inneren der Probe während der dilatometrischen Messung, P Ä S (Einwaage 5,66 g) $T_k = 65^\circ$; $t_h = 6$ min

Zu I:

Die Kristallisationswärme ist während der Abkühlung schon so groß, daß die Kristallisationstemperatur zu Beginn der Messung nicht erreicht wird.

Da die Kristallisation bei so schnellen Kristallisationsgeschwindigkeiten schon während der Abkühlung deutlich vonstatten geht, ist eine kristallisationskinetische Analyse sinnlos. Eine Unterscheidung von homogener und heterogener Keimbildung ist nicht möglich, da auch bei heterogener Keimbildung während der Abkühlung entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit mit der Zeit neue Keime entstehen.

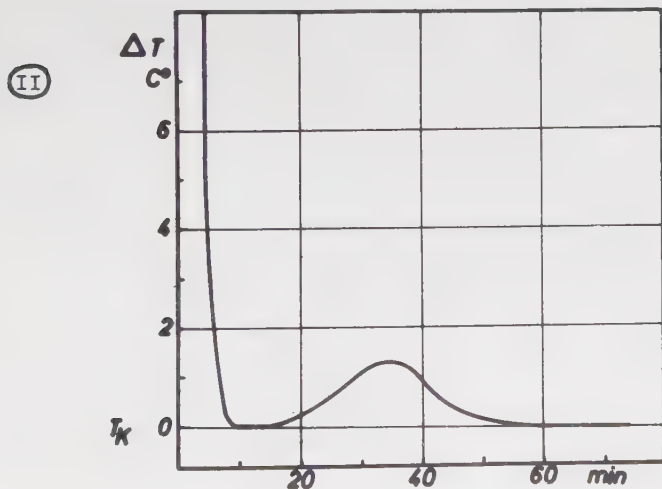


Abb. 8

Temperaturverlauf im Inneren der Probe während der dilatometrischen Messung ;
 P Ä S (Einwaage 2,6 g); $T_k = 3,5^\circ \text{C}$;
 $t_h = 23 \text{ min.}$

Zu II:

Die Probe erreicht die Kristallisationstemperatur bevor nennenswerte Keimbildung und Kristallwachstum stattgefunden haben. Wenn man den Temperaturgang der Kristallisationsgeschwindigkeit vernachlässigen kann, ist eine isotherme kristallisationskinetische Analyse bei einem Temperaturverlauf der Form II ohne nennenswerte Fehler durchführbar.

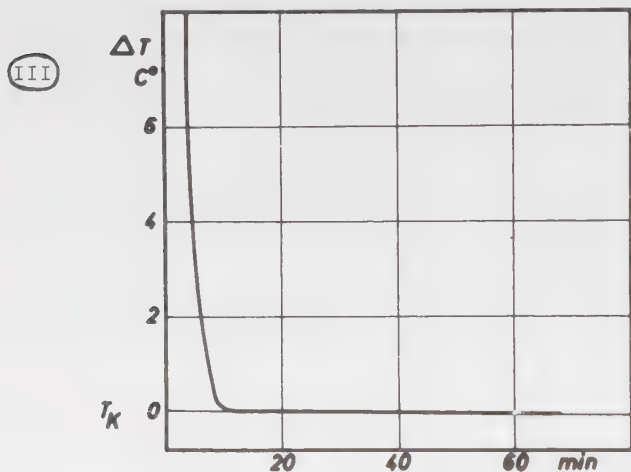


Abb. 3

Temperaturverlauf im Inneren der Probe während der dilatometrischen Messung;
P. A. S. (Einwaage 1,47 g); $T_k = 0^\circ \text{C}$;
 $t_h = 35 \text{ min}$.

Zu III:

Eine Temperaturerhöhung tritt nach Erreichen der Kristallisationstemperatur nicht mehr in Erscheinung, weil die Kristallisationswärme genügend schnell abgeführt wird. Isothermer Fall.

4.252 Die Abkühlung der Proben

Es wird die Abkühlung der Proben von der Aufschmelztemperatur 150°C auf die Kristallisationstemperatur untersucht. Die Abhängigkeit der Abkühlungszeit von der Unterkühlung kann in dem hier behandelten Temperaturbereich von $0^{\circ} - 80^{\circ}\text{C}$ vernachlässigt werden. Es ist zu beachten, daß bei kleinen Halbwertszeiten der Kristallisation, bei denen der Temperaturverlauf die Form I (Abb. 7) hat, eine kürzere Abkühlungszeit vorgetäuscht wird.

Die folgende Abb. 10 zeigt die Abkühlungszeiten im isothermen Fall (Form III) in Abhängigkeit von der Probendicke bei Anwendung von verschiedenen Gefäßformen. Wir sehen, daß die Form der hier verwendeten Gefäße bei der Meßmethodik keinen Einfluß auf die Abkühlungsdauer hat, weswegen man den Kugel-Radius dem Zylinder-Durchmesser in diesem Spezialfall gleichsetzen kann.

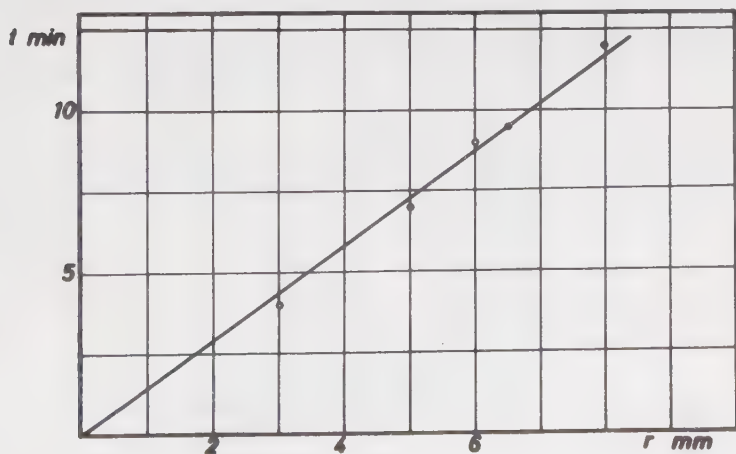


Abb. 10

Abkühlungsdauer von Proben mit verschiedenem Probenradius

○ zylindrische Gefäße, ● kugelförmige Gefäße

Die Abkühlungszeit ist besonders wegen des großen Temperaturgradienten der Keimbildungsgeschwindigkeit (s. dazu Abb. 14) zu berücksichtigen.

4. 253 Der Temperaturverlauf während der Kristallisation

In der folgenden Abb. 11 sind jeweils die durch die Kristallisationswärme hervorgerufenen Maximaltemperaturerhöhungen $\Delta T_{\max}$ (Vgl. Abb. 7 und 8) von Proben verschiedener Größe und Form über der Halbwertszeit t_h der Kristallisation aufgetragen.

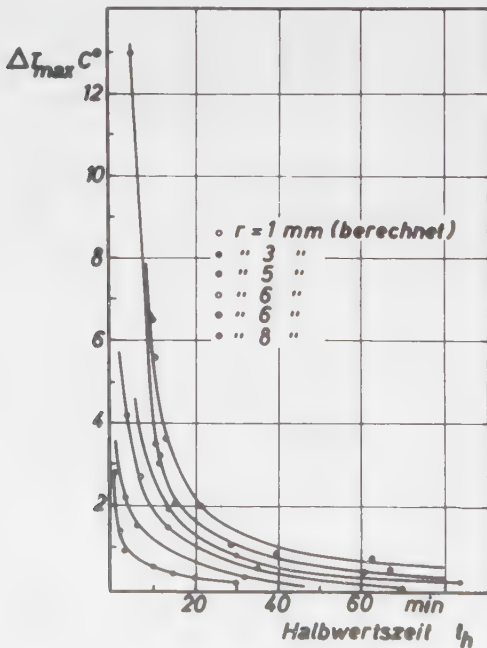


Abb. 11

Abhängigkeit der maximalen Temperaturerhöhung ($\Delta T_{\max}$) während der Kristallisation von der Halbwertszeit (t_h) bei verschieden großen Proben

Man erhält eine Schar von Hyperbeln, so daß wir schreiben können:

$$\Delta T_{\max} = \frac{a}{t_h} \quad (1)$$

In dieser Beziehung bedeutet a eine von der Probendimension abhängige Konstante. Bei den hier verwendeten einfachen geometrischen Probenformen wächst a mit zunehmender Probengröße.

Bei Berücksichtigung der Probengröße, ausgedrückt durch den Probenradius r , kann man also ansetzen:

$$\Delta T_{\max} = a_r \cdot r \cdot \frac{1}{t_h} \quad (2)$$

Da die kugelförmigen Dilatometergefäße sich von den zylindrischen Gefäßen nicht wesentlich durch das Abkühlungsverhalten (Ableitung der Kristallisationswärme) unterscheiden (s. Abb. 10), kann man in Gleichung (2) für r sowohl r_{kugel} als auch $r_{\text{zyl.}}$ nehmen.

Diese Beziehung (2) findet sich gut bestätigt, wie die folgende Abb. 12 zeigt:

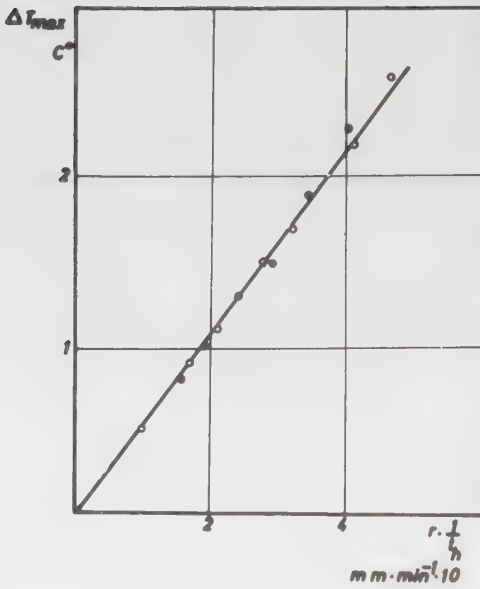


Abb. 12

- langzylindrische Gefäße, $r = 6 \text{ mm}$
- kugelförmige Gefäße, $r = 3 \text{ mm}$

Aus Abb. 12 ergibt sich aus der Steigung der Geraden für die Konstante a_r der Gleichung (2) unabhängig von den in dieser Arbeit verwendeten Dilatometergefäßformen ein Wert von $5,55 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Man kann also schreiben:

$$\Delta T_{\max} = 5,55 \cdot r \cdot \frac{1}{t_h} \quad (2a)$$

Für die Aufstellung der Beziehung (2a) wurden nur Messungen mit größeren Dilatometergefäßen berücksichtigt, da der Einfluß des Quecksilbers auf die Wärmeableitung hier keine Rolle spielt. Bei kleineren Gefäßen dringt das Quecksilber während der Messung bis an die Temperaturmeßstelle

in die Substanz ein und fördert die Wärmeableitung, so daß man einen größeren a_r -Wert bekommt.

Mit Hilfe der Gleichung (2a) läßt sich aus der Probengröße und der Halbwertszeit die bei der Kristallisation auftretende Maximaltemperatur bestimmen. Zum anderen kann durch eine einfache Temperaturmessung bei bekannter Probengröße die Halbwertszeit der Kristallisation ermittelt werden.

Es soll nun untersucht werden, bei welcher minimalen Halbwertszeit bei bestimmter Probengröße es noch sinnvoll ist, eine kristallisationskinetische Analyse anzustellen. In Absatz 4.251 wurde festgestellt, daß bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit bei einem Temperaturverlauf der Form II eine isotherme kristallisationskinetische Analyse durchführbar ist. Die minimale Halbwertszeit der Kristallisation, bei der der Temperaturverlauf nach Form II vonstatten geht, soll daher im folgenden ermittelt werden.

Aus dem Vergleich der Kurven des Temperaturverlaufs während der dilatometrischen Messung ergibt sich, daß unabhängig vom Probenradius der Übergang zur Kurvenform II (s. Abb. 8), bei der die Kristallisationstemperatur ohne nennenswerte vorausgehende Kristallisation erreicht wird, bei einem bestimmten Verhältnis der Halbwertszeit zur maximalen Temperatur $\Delta T_{\max}$ erfolgt.

Man kann also schreiben:

$$\frac{t_{h_{I \rightarrow II}}}{\Delta T_{\max_{I \rightarrow II}}} = C \quad (3)$$

$\Delta T_{\max_{I \rightarrow II}}$ ersetzt über Gleichung (2) ergibt:

$$t_{h_{I \rightarrow II}} = \sqrt{\text{const} \cdot a_r \cdot r} = D \sqrt{a_r \cdot r} \quad (4)$$

Durch Vergleich der Kurven des Temperaturverlaufs bei verschiedenem t_h wurde für P Ä S die Konstante C zu $40 \text{ min } ^\circ\text{C}^{-1}$ geschätzt. Daraus ergibt sich für D etwa: $6 \text{ min } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Mit der Beziehung (4) läßt sich die minimale Halbwertszeit der Kristallisation von P Ä S ermitteln, bei der im Inneren der Probe der Temperaturverlauf nach der Kurvenform II (Abb. 8) erfolgt, d. h. die Halbwertszeit, bei der die Kristallisationstemperatur erreicht wird, bevor nennenswerte Kristallisation stattgefunden hat.

In dieser Weise läßt sich auch für andere Polymere der Wert der Konstanten D schnell ermitteln.

5. Das Gesamtbild der Kristallisation von Polyäthylensuccinat

5.1 Keimbildung und Wachstum im Vergleich zur Gesamtkristallisation

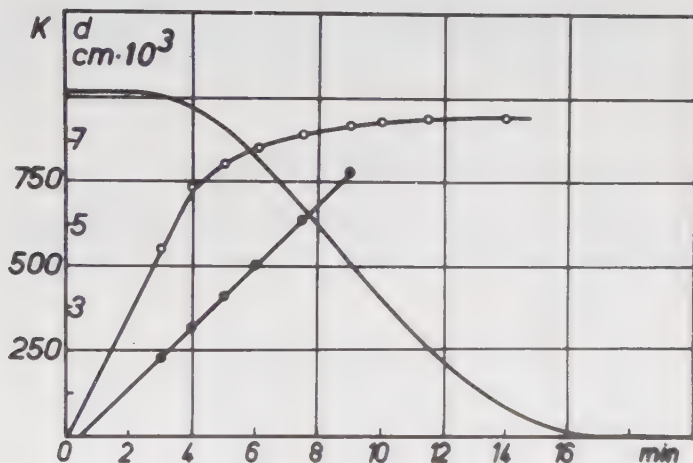


Abb. 13

Zusammenfassende Darstellung des Verlaufs der Keimbildung, des Wachstums bis zum Zusammenstoß der Sphärolithe und der Gesamtkristallisation; P Ä S; $T_k = 30^\circ \text{C}$.

○ Keimzahl K; ● Sphärolith-Durchmesser d;
— Gesamtverlauf der Krist. (mA des Photostromes)

Abb. 13 zeigt Kurven der fotografisch ermittelten zeitlichen Zunahme der Keimzahl und des Sphärolith-Durchmessers bis zum Zusammenstoß der einzelnen Sphärolithe

bei gleichzeitiger Verfolgung der Gesamtkristallisation durch Messung der Aufhellung mit einer Photozelle im Polarisationsmikroskop.

Aus Abb. 13 ist ersichtlich, daß die Keimbildung schon nach $1/5$ der Gesamtkristallisationszeit beendet ist und daß die Sphärolithe nach etwa der halben Gesamtkristallisationszeit zusammenstoßen. Diese Feststellung ist wichtig für die kristallisationskinetische Analyse nach Avramie, welche im nächsten Kapitel behandelt wird.

5.2 Diskussion über die Induktionsperiode

Es wird in der Literatur vielfach diskutiert, daß die Kristallisation erst nach einer sogenannten "Induktionsperiode" beginnt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche aber zeigen, daß die Annahme einer "Induktionsperiode" nicht gerechtfertigt ist. Aus Abb. 13 ergibt sich, daß die Keimbildung und daher auch das Sphärolith-Wachstum sofort nach Unterschreiten der Schmelztemperatur beginnen und daß fast die gesamte Keimbildung in dem mit "Induktionsperiode" bezeichneten Zeitraum (waagerechter Teil der Gesamtkristallisationskurve) stattgefunden hat.

Auch viele andere Messungen, bei denen das Wachstum des jeweils größten Sphärolithen zurückverfolgt wurde, bestätigen den sofortigen Beginn der Kristallisation. Erhält man in der Kristallisationskurve zu Anfang einen die Kristallisation nicht anzeigenden waagerechten Kurventeil, so ist das in der Genauigkeit der Methode begründet. Man sieht in Abb. 13, daß auch die mikroskopische Methode eine scheinbare "Induktionsperiode" hat, während welcher bereits über die Hälfte der maximal entstehenden Keime entstanden sind.

Wenn man den Beginn der Kristallisation erst nach einer scheinbaren Induktionszeit ansetzt, so kann dies zu erheblichen Verfälschungen bei der kristallisationskinetischen Analyse führen, wie im folgenden Kapitel 6 ausgeführt wird.

5.3 Zusammenfassende Darstellung der Temperaturabhängigkeit von Keimbildung, Sphärolithwachstum und Gesamtkristallisation

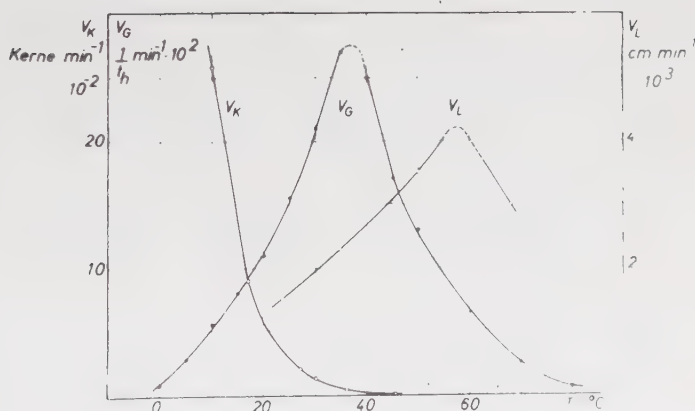


Abb. 14

V_K = Keimbildungsgeschwindigkeit einer 0,1 mm dicken Probe mit einem Volumen von $6,48 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$

V_G = dilatometrisch gemessene Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch die reziproke Halbwertszeit $\frac{1}{t_h}$;

V_L = lineares Sphärolith-Wachstum

6. Die Anwendung der Avrami-Beziehung auf die Kristallisation von Polyäthylensuccinat

6.1 Allgemeines

Für den Kristallisationsverlauf n i e d e r m o l e k u -
l a r e r Stoffe hat Avrami theoretisch eine Beziehung
abgeleitet. Diese lautet in ihrer allgemeinen Form:

$$\Theta = 1 - \alpha = \exp(-k \cdot t^n) \quad (5)$$

Hierin bedeuten:

Θ = amorpher Anteil, ausgedrückt in auf dem

Dilatometer abgelesenen Skalenteilen:

$$\Theta = \frac{\text{Skt}_t - \text{Skt}_\infty}{\text{Skt}_0 - \text{Skt}_\infty} = \frac{\text{Skt}_t - \text{Skt}_\infty}{\Delta V}$$

(Skt_0 = Skalenteile bei $t = 0$; Skt_t = Skalenteile
zur Zeit t ; Skt_∞ = Skalenteile nach Beendigung der
Kristallisation.)

$$\alpha = \text{kristalliner Anteil: } \alpha = \frac{\text{Skt}_0 - \text{Skt}_t}{\text{Skt}_0 - \text{Skt}_\infty}$$

t = Zeit;

k = Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante;

n = Zeitexponent;

Die Konstanten k und n sind abhängig von der Art
der Kristallisation.

In der folgenden Tabelle⁴⁰⁾ sind die Gleichungen für einige Kristallisationsarten, die besonders für Sphärolith-Wachstum zu diskutieren sind, zusammengestellt. Hierin sind die k-Werte durch die Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit ausgedrückt.

Tabelle 1

Wachstum	Keimbildung	amorpher Anteil	n
kugelförmig	homogen (thermisch)	$\Theta = \exp \left[\left(- \frac{\pi}{3} \cdot v_K \cdot v_L^3 \right) \cdot t^4 \right]$	4
	(heterogen) athermisch	$\Theta = \exp \left[\left(- \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot v_L^3 \right) \cdot t^3 \right]$	3
scheibenförmig	(homogen) thermisch	$\Theta = \exp \left[\left(- \frac{\pi}{3} \cdot h \cdot v_K \cdot v_L^2 \right) \cdot t^3 \right]$	3
	(heterogen) athermisch	$\Theta = \exp \left[\left(- \pi \cdot h \cdot N \cdot v_L^2 \right) \cdot t^2 \right]$	2

Zur Bestimmung von k und n ist es zweckmäßig, die Avrami-Gleichung (5) zweimal zu logarithmieren, um eine lineare Beziehung zu erhalten:

$$n \log t = \log \left(2,3 \cdot \log \frac{1}{\Theta} \right) - \log k \quad (6)$$

Über $\log t$ aufgetragen entspricht n der Steigung und $\log k$ dem Ordinatenabschnitt der erhaltenen Geraden.

Das Kristallisationsverhalten eines Stoffes wird charakterisiert durch die Art der Keimbildung, durch die Wachstumsgeschwindigkeit und die Wachstumsformen der einzelnen Kristallite.

Verzichten wir auf Aussagen über den Kristallisationsmechanismus, beschränken uns also nur auf die Angabe der Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit, so steht die Halbwertszeit - die Zeit, bei der sich die Hälfte der bei einer bestimmten Temperatur erreichbaren Menge kristalline Phase gebildet hat - zur Verfügung.

Um Auskunft über den Kristallisationsmechanismus im einzelnen zu erhalten, ist bisher bei polymeren Stoffen nur die Avrami-Gleichung herangezogen worden. Über die Art und das Ausmaß der Anwendbarkeit dieser Beziehung besteht in der Literatur⁶⁻⁵⁰⁾ bisher keine Übereinstimmung. Der Zeitexponent n der Avrami-Gleichung spielt für die kristallisationskinetische Analyse eine wichtige Rolle. Ändert sich n um eine Einheit, z. B. von 4 auf 3, so erhalten wir ein vollständig anderes Bild des Kristallisationsmechanismus, wie aus Tabelle 1 (S. 36) ersichtlich. Bei $n = 4$ haben wir homogene, bei $n = 3$ heterogene Keimbildung, wenn das Wachstum kugelförmig ist. Auf die genaue Bestimmung von n muß daher besonderer Wert gelegt werden.

In der Literatur⁶⁻⁵⁰⁾ werden n -Werte von 1 bis 4 gefunden. Es werden sowohl ganzzahlige als auch nicht ganzzahlige n -Werte erhalten. Einige Autoren bekommen höhere n -Werte bei höheren Temperaturen, andere finden umgekehrt bei tiefen Temperaturen höhere n -Werte. Schließlich werden n -Werte erhalten, die bei einer bestimmten Temperatur einen Maximalwert haben oder sich sprunghaft ändern. Es

ist anzunehmen, daß diese sehr unterschiedlichen Ergebnisse in der Methodik begründet sind. Die Avrami-Analyse wird bei zu großen Kristallisationsgeschwindigkeiten, bei denen entsprechend der Probengröße die Abkühlung und die Kristallisationswärme berücksichtigt werden müßten, durchgeführt (s. Kap. 6.2). Außerdem wird von einigen Autoren erst nach einer sogenannten "Induktionsperiode" der Kristallisationsbeginn angesetzt, was nach den Ergebnissen dieser Arbeit falsch sein dürfte (s. Kap. 5.2).

Man kann die Anwendbarkeit der Avrami-Beziehung prüfen, indem man die Kristallisationskonstante k aus der mikroskopisch ermittelten Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit berechnet (s. dazu Tabelle 1 S. 36) und mit der aus der Messung der Gesamtkristallisation durch Auswertung nach Avrami (s. dazu Gleichung 6, S. 36) erhaltenen Kristallisationskonstante vergleicht. Nach den Messungen dieser Arbeit kann man auf P Ä S die Avrami-Beziehung - wie im nächsten Kapitel gezeigt wird - nur bei Temperaturen $< 10^{\circ} \text{C}$ für den gesamten Kristallisationsverlauf anwenden. Da aber bei diesen Temperaturen P Ä S eine unmeßbar große Keimbildungsgeschwindigkeit zeigt, muß auf eine Prüfung der Anwendbarkeit der Avrami-Beziehung durch Vergleich des dilatometrisch erhaltenen k -Wertes mit dem mikroskopisch ermittelten k -Wert verzichtet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen am Beispiel von P Ä S , daß die Avrami-Gleichung für die Beschreibung des Kristallisationsverlaufs, wenn auch nur für einen bestimmten

Temperaturbereich, angewendet werden kann (s. Kap. 7). Auch in der Literatur^{35,36,37)} wird am Beispiel von isotaktischen Polypropylen sowohl durch dilatometrische als auch mikroskopische Messungen die Gültigkeit der Avrami-Gleichung bestätigt, wobei die Wahl des "richtigen" Temperaturintervalls bei den betreffenden Autoren wohl mehr oder weniger Zufall war. Wenn die Avrami-Gleichung den Kristallisationsverlauf von Polymeren beschreiben kann, dann gilt die Voraussetzung, daß

n ganzzahlig sein muß, wenn die Art der Keimbildung und des Wachstums den in Tabelle 1 (S. 36) erhobenen Voraussetzungen entspricht, die zweifelsfrei durch optische Methoden bestätigt sind.

Erhält man bei der Avrami-Auswertung, obwohl die Bedingung ganzzahligen n's durch klar erkennbare Wachstumsformen erfüllt ist, nicht ganzzahlige n, so liegen Fehler in der Meßmethodik und der Avrami-Auswertung vor.

Es soll nun erörtert werden, ob ein Kristallisationsmechanismus mit nicht ganzzahligem n-Wert möglich ist. Für einfache geometrische Körper hat Avrami lt. Tabelle 1 (S. 36) ganzzahlige n-Werte erhalten. Ferner entnimmt man der Tabelle 1, daß bei Übergang von der scheibenförmigen zur kugelförmigen Wachstumsform der n-Wert um eine Einheit steigt. Es ist nun eine Wachstumsform denkbar, welche eine "Zwischenstruktur" zwischen scheibenförmiger und kugelförmiger Wachstumsform darstellt, so daß wir einen Kristallisationsmechanismus mit einem n-Wert bekommen, welcher zwischen 3 und 4 liegt. Bisher sind aber geometrisch einfache "Zwischenstrukturen" nicht beobachtet worden, so daß es sich hierbei meistens um gestörtes unregelmäßiges Wachstum handelt. Daß ein nicht ganzzahliges n

möglich ist, wird auch durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt; denn bei hohen Temperaturen wird unregelmäßiges Wachstum der Sphärolithe beobachtet und gleichzeitig eine kontinuierliche Abnahme des n -Wertes von 3 auf < 1 mit zunehmender Temperatur festgestellt. (Siehe dazu Kapitel 7) Man kann also die Aussage machen, daß

der Zeitexponent n auch nichtganzzahlig sein kann.

Da k von n abhängig ist, soll an die n -Wert-Betrachtung eine Diskussion über die Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante angeschlossen werden. Die Konstante k dient dazu, einmal innerhalb eines Systems die Kristallisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu betrachten, zum andern aber einen Vergleich der Kristallisationsgeschwindigkeit verschiedener Systeme zu ermöglichen. Da k die Dimension min^{-n} hat, ist ein k -Werte-Vergleich nur bei Systemen möglich, welche nach einem Mechanismus mit gleichem n kristallisieren. Bekommt man ständig sich ändernde n -Werte, so ist die Angabe von k als Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit unsinnig, da die Forderung der Avrami-Theorie, daß n und k konstant sein müssen, nicht erfüllt ist. Auch bei nichtganzzahligem n müssen wir annehmen, daß ein komplizierter, sich mit der Temperatur ändernder Kristallisationsmechanismus vorliegt, so daß eine Angabe von k nicht sinnvoll sein dürfte. Ist aber mikroskopisch die Bedingung ganzzahligen n 's (einfache geometrische Wachstumsform der Tabelle 1) bestätigt, liegen also Fehler in der Meßmethodik und der Avrami-Auswertung vor, so kann man zur Berechnung der Kristallisationskonstante eine Korrektur zu dem entsprechenden ganzzahligen n -Wert vornehmen, so daß der k -Wert mit einer Dimension mit ganzzahligem n angegeben werden kann und so ein Vergleich mit anderen Systemen ermöglicht wird.

In diesen Zusammenhang soll nun eine Betrachtung der verschiedenen Keimbildungsarten gestellt werden. Man unterscheidet unter anderem⁶¹⁾ heterogene (athermische) und homogene (thermische) Keimbildung. Bei heterogener Keimbildung entstehen gleich große Kristallite; bei homogener Keimbildung finden wir verschieden große Kristallite. Die heterogenen Keime entstehen an Fremdpartikeln. An in der Substanz durch Aufschmelzen nicht zerstörten Vorordnungen entsteht die sogenannte athermische Keimbildung. Die athermische Keimbildung ist für die Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit ein unerwünschtes Phänomen, da in diesem Falle die Kristallisationsgeschwindigkeit von der thermischen Vorgeschichte - der Aufschmelztemperatur und Aufschmelzzeit - abhängt. Schmilzt man so hoch auf, daß eine Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit nicht mehr beobachtet wird, so kann die Keimbildung nur homogen sein, wenn man feststellt, daß sich während der Abkühlung in der Schmelze keine keimbildenden Vorordnungen gebildet haben.

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten P Ä S wurde bei Aufschmelztemperaturen von $>140^{\circ}\text{C}$ Unabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Aufschmelztemperatur festgestellt. Wählt man eine Aufschmelztemperatur $<140^{\circ}\text{C}$, so erhält man kleinere Halbwertszeiten der Kristallisation, weil an einigen durch das Aufschmelzen nicht zerstörten Zentren die Kristallisation sofort beginnen kann, d. h., die Kristallisation verläuft mit homogener-athermischer Keimbildung. Daß während der Abkühlung auf die Kristallisationstemperatur T_k in dem Temperaturbereich $<140^{\circ}\text{C}$ bis zur Schmelztemperatur T_m Vorordnungen entstehen, welche sofort Keime bilden, kann für P Ä S bei der in dieser Arbeit angewendeten Meßmethodik ausgeschlossen werden; denn auch bei höheren Kristallisationstemperaturen, bei denen sich eine noch gut zu überse-

hende Anzahl von Keimen bildet, werden keine gleichgroßen, d. h., gleichzeitig entstandene, athermische Sphärolithe beobachtet. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben von P Ä S zeigen also rein homogene Keimbildung, wenn man über 140°C aufschmilzt. Es ist aber zu diskutieren, daß bei Kristallisationsuntersuchungen größerer Proben, bei denen im Inneren die Abkühlung sehr langsam vonstatten geht, während der Abkühlung keimbildende Vorordnungen entstehen können, so daß im Inneren der Probe athermische und außen homogene Keimbildung vorliegt.

Der Kristallisationsverlauf bei heterogener Keimbildung mit einer konstanten Zahl gleich großer Sphärolithe ist übersichtlich und man findet auch in der Literatur^{35,36,37)} gute Übereinstimmung mit der Avrami-Gleichung. Bei homogener Keimbildung aber entstehen während der Kristallisation nach und nach Keime, und die Bedingung der Avrami-Gleichung, welche verlangt, daß sich bis zum Ende der Kristallisation die Keime mit der konstanten Geschwindigkeit V_K (s. Tabelle 1, S. 36) bilden, ist nicht erfüllt, weil die Anzahl der neu hinzukommenden Keime vom noch zur Verfügung stehenden Amorphen abhängt und daher bei fortgeschrittener Kristallisation abnimmt. Zum anderen wird bei einer bestimmten Keimdichte die Wahrscheinlichkeit, daß ein neuer Keim entsteht, durch die Strukturfixierung der schon vorhandenen Keime geringer. Bei homogener Keimbildung beschreibt also die Avrami-Gleichung nur den Anfang des Kristallisationsverlaufs mit ungestörter Keimbildung; bei fortgeschrittener Kristallisation muß man berücksichtigen, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit V_K mit der Zeit geringer wird. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten P Ä S kann man die homogene Keimbildung durch eine vereinfachte Betrachtungsweise gut in der Avrami-Beziehung berücksichtigen, wie im folgenden ausführlich beschrieben wird.

Nach den Beobachtungen des Kristallisationsverlaufs von P Ä S kann die homogene Keimbildung bei der Avrami-Analyse wie heterogene Keimbildung behandelt werden. Es hat sich aus den Messungen ergeben, daß die Keimbildung von P Ä S zu Anfang der Kristallisation in einem vergleichsweise zur Gesamtkristallisationszeit vernachlässigbaren Zeitabschnitt stattfindet (s. Abb. 13, S. 31). Mit anderen Worten: die bei einer bestimmten Kristallisationstemperatur maximal erreichbare Sphärolithanzahl ist durch homogene Keimbildung bereits am Anfang der Kristallisation gebildet worden. Das bedeutet, man hat wie bei heterogener Keimbildung einen Kristallisationsverlauf mit einer konstanten Anzahl praktisch gleich großer Sphärolithe. Laut Tabelle 1 (S. 36) muß man daher bei P Ä S einen um eins niedrigeren n -Wert erwarten, wie auch durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt wird (s. Kap. 7).

Diese sich aus der Avrami-Analyse ergebende Keimbildungsart soll mit quasi-heterogen bezeichnet werden.

6.2 Der Einfluß der Abkühlung und der Kristallisationswärme

Der Einfluß der Abkühlung und der Kristallisationswärme auf die Kristallisationskinetik ist abhängig von der Substanzmenge. Um aber Volumenänderungen noch feststellen zu können, erfordert die dilatometrische Methode eine gewisse Substanzmenge. Es hat sich herausgestellt, daß etwa 200 - 300 mg als Minimalmenge vertretbar sind und daß sich eine etwa elliptische Gefäßform (Omega-Dilatometer) wegen der guten Wärmeableitung bewährt hat.

Bei einer Probenmenge von 300 mg ergibt sich bei Anwendung der Omega-Dilatometer eine Probepdicke von etwa 3 mm. Daraus

errechnet sich nach der Beziehung (4) (S. 30) die minimale Halbwertszeit von 15 min, bei der eine Avrami-Analyse noch übersichtlich ist. 15 min minimale Halbwertszeit bedeutet für den in dieser Arbeit untersuchten Stoff, daß in dem Temperaturbereich zwischen 10°C und 65°C sowohl Abkühlung als auch Kristallisationswärme berücksichtigt werden müssen und daher die Avrami-Gleichung nicht mehr anwendbar ist, wie die folgende Abbildung veranschaulicht.

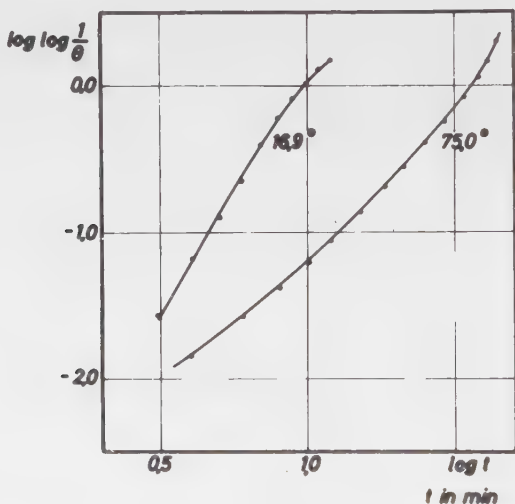


Abb. 15

Einfluß der Kristallisationswärme auf die Avrami-Auswertung unterhalb und oberhalb der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit.

P Ä S (Einwaage 0,35 g); $T_k = 16,9^{\circ}\text{C}$.

P Ä S (Einwaage 5,66 g); $T_k = 75,0^{\circ}\text{C}$.

Die Abb. 15 zeigt als Beispiel zwei Auswertungen von Messungen, welche einmal unterhalb ($16,9^{\circ}\text{C}$) der Temperatur des Maximums der Kristallisationsgeschwindigkeit und ein-

mal oberhalb (75°C) dieser Temperatur vorgenommen wurden. Der Temperaturverlauf während der Messung entspricht der Form II (Abb. 8, S. 23), so daß die Abkühlung vernachlässigt werden kann und die Abweichungen von der Avrami geforderten Linearität im wesentlichen durch die Kristallisationswärme hervorgerufen werden.

Bei Temperaturen $>16,9^{\circ}\text{C}$ und $<75,0^{\circ}\text{C}$ spielt wegen der kleineren Halbwertszeit der Kristallisation die Abkühlung eine größere Rolle, und es ergeben sich noch stärkere Abweichungen, wie zahlreiche Messungen zeigen.

Man hat bei Einfluß von Abkühlung und Kristallisationswärme einen Kristallisationsmechanismus mit ständig sich änderndem n , wie Abb. 15 veranschaulicht. Eine Analyse nach Avrami ist daher sinnlos, da die Forderung, daß n und k konstant sein müssen, nicht erfüllt ist.

6.3 Der Einfluß der Festlegung des Kristallisationsbeginns auf die Avrami-Auswertung

Die Festlegung des Kristallisationsbeginns hat einen sehr großen Einfluß auf die Avrami-Analyse. Die relativ großen Veränderungen der Konstanten n und k bei nur kleiner Verschiebung des Kristallisationsbeginns hat mathematische Gründe; denn bei einer logarithmischen Abszisse ($\lg t$) kommt es zu relativ großen Transformationen des Koordinaten-Systems, wenn der Anfangspunkt verändert wird.

Der wirkliche Kristallisationsbeginn ist der Zeitpunkt, an dem während der Abkühlung der Probe die Schmelztemperatur unterschritten wird, wie in Kapitel 5.2 festgestellt wurde. Es ist nun schwierig, in welchem Maße man die Kristallisation, welche vor Erreichen der Kristallisationstemperatur T_k stattfindet, bei der Festlegung des Kristallisationsbeginns

für eine bestimmte Kristallisationstemperatur berücksichtigt. Für P Ä S ergibt sich (s. Abb. 14, S. 33), daß bei tieferen Temperaturen ($< 20^\circ$) vor Erreichen von T_k eine merkliche Keimbildung stattgefunden hat, während bei höheren Temperaturen die Keimbildung keine Rolle spielt.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist also von großer Bedeutung für eine vor Erreichen von T_k während der Abkühlung stattfindenden Kristallisation. Wenn man z. B. P Ä S auf die Glastemperatur abschreckt und dann auf die Kristallisationstemperatur $T_k = 50^\circ \text{C}$ erwärmt, so wird die Kristallisation dadurch verändert, daß sich während der Erwärmung wegen des bei tiefen Temperaturen liegenden Keimbildungsgeschwindigkeitsmaximums eine viel größere Zahl Keime gebildet hat als der Keimbildungsgeschwindigkeit bei $T_k = 50^\circ \text{C}$ entspricht, wenn die Probe sich von der Schmelztemperatur abkühlen würde.

Die Kristallisation vor Erreichen von T_k kann unberücksichtigt bleiben, wenn man bei entsprechend langen Halbwertszeiten der Kristallisation die Avrami-Auswertung vornimmt. Naturgemäß ergibt eine Verlegung des Kristallisationsbeginns bei kleineren Halbwertszeiten größere Abweichungen von n und k , so daß auch wegen der Genauigkeit der mathematischen Auswertung nach Avrami eine Mindesthalbwertszeit gefordert werden muß, bei der noch eine Avrami-Analyse sinnvoll ist. Diese Halbwertszeit beträgt etwa 15 min.

Nach etwa 30 sec nach Eintauchen des Dilatometers hat P Ä S bei der Versuchsmethodik dieser Arbeit die Schmelztemperatur unterschritten.

Es ist nur noch sinnvoll, den Kristallisationsbeginn zu einem Zeitpunkt nach Unterschreiten der Schmelztemperatur

festzulegen. Die folgende Abb. 16 zeigt Avrami-Geraden der gleichen dilatometrischen Messung. Gerade (b) erhält man, wenn der Kristallisationsbeginn 0,5 min nach Unterschreiten der Schmelztemperatur angenommen wird. Bei Gerade (a) wurde der Kristallisationsbeginn 2 min später als bei Gerade (b) festgelegt.

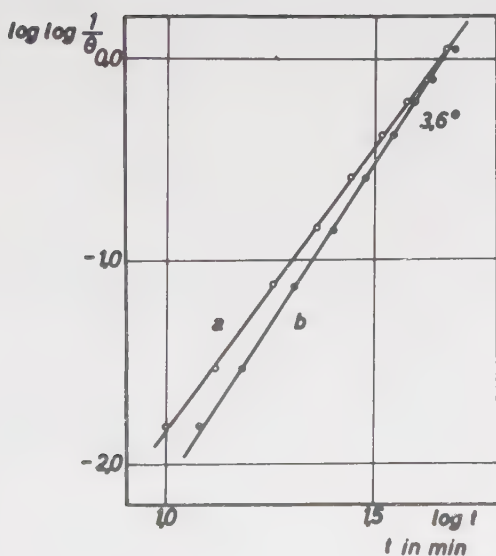


Abb. 16

Einfluß der Verlegung des Kristallisationsbeginns auf die Avrami-Auswertung.

Gerade (a) : $n = 2,7$; (b) : $n = 3,1$; $t_h = 31$ min

Aus Abb. 16 ist ersichtlich, daß die Festlegung des Kristallisationsbeginns zu einem späteren Zeitpunkt zu kleineren n -Werten und größeren k -Werten führt (Gerade a).

Die Abweichungen sind erheblich. So sinkt n um etwa 0,4, wenn man bei einer Halbwertszeit von 31 min (entspricht etwa einer Gesamtkristallisationszeit von 30 min) den Kristallisationsbeginn 2 min später festsetzt.

Es ist also von außerordentlicher Bedeutung, ob man den Kristallisationsbeginn erst nach einer sogenannten Induktionsperiode festlegt; die Annahme einer "Induktionsperiode" führt zu einer starken Verfälschung der Avrami-Konstanten n und k .

6.4 Der Einfluß des "Kristallisationsgrades"

Im Kapitel 4.21 (Abb. 4, S. 17) wurde festgestellt, daß es bei Anwendung von nicht mit Siliconfett präparierten Dilatometergefäßen zu einer ungenügenden Erfassung des "Kristallisationsgrades" kommt. Es soll nun geprüft werden, wie sich eine ungenügende Erfassung von ΔV auf den n - und k -Wert auswirkt; denn der methodische Fehler der dilatometrischen Volumenmessung dürfte eher eine ungenügende Erfassung des Volumens sein. Es wurde als Beispiel das bei $T_k = 3,6^\circ \text{C}$ gemessene ΔV der in Abb. 17 erhaltenen Geraden (a) willkürlich um 10 % erhöht und man erhält Gerade (b):

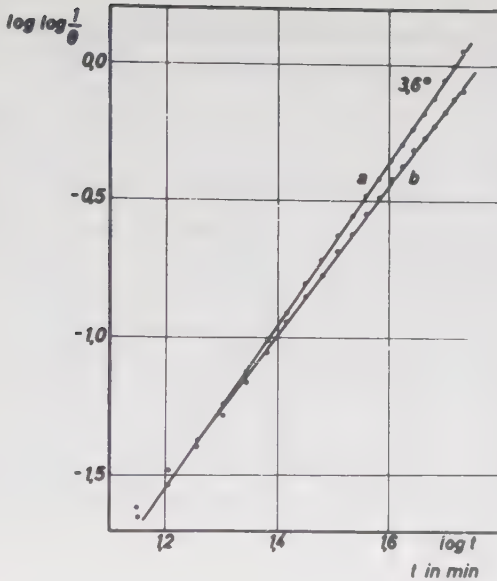


Abb. 17

Einfluß des "Kristallisationsgrades" auf die Avrami-Auswertung.

Gerade (a) $n = 3$; Gerade (b) $n = 2,7$;

(ΔV um + 10 % korrigiert)

In Abb. 17 ist veranschaulicht, daß eine ungenügende Erfassung von ΔV (hier bei Gerade (a) willkürlich angenommen) zu größeren n -Werten und kleineren k -Werten führt.

Man muß daher beachten, daß bei Anwendung von zu kleinen Substanzmengen die Erfassung von ΔV mit der Genauigkeit der dilatometrischen Volumenmessung vergleichbar wird und es zu einer starken Verfälschung der Avrami-Konstanten n und k kommt, indem man zu hohe n -Werte und zu große k -Werte ermittelt.

7. Die Kristallisationskinetik von Polyäthylen-succinat anhand der Avrami-Beziehung

7.1 Einleitung

Im vorherigen Kapitel wurde dargelegt, daß durch die physikalischen und mathematischen Gegebenheiten der Anwendung der Avrami-Beziehung Grenzen gesetzt sind. Für das hier untersuchte P Ä S (M = 1540) ergibt sich daraus, daß nur Messungen bei Temperaturen $\leq 10^{\circ}$ und $> 65^{\circ}$ C zur Avrami-Analyse heranzuziehen sind, da in diesen Temperaturbereichen entsprechend der Kettenlänge der verschieden hergestellten Substanzen und entsprechend der Dicke und Form der Proben die Halbwertszeit groß genug ist, um eine Avrami-Auswertung ohne nennenswerte Fehler durchführen zu können.

Die Festlegung des Kristallisationsbeginns, welche auf die Avrami-Analyse einen großen Einfluß hat, wurde für die einzelnen Proben aus den Abkühlungskurven geschätzt, da eine genaue Angabe wegen des großen Temperaturgradienten der Keimbildungsgeschwindigkeit nicht möglich ist. Für die 3 mm starken elliptischen Proben ergab sich ein Kristallisationsbeginn von 1 min nach Überführung des Dilatometers in den Thermostaten mit der Kristallisationstemperatur. Für die 10 mm starken zylindrischen Proben (Einwaage 1,47 g) wurde der Anfangspunkt 1 min später festgelegt.

Bei dieser Bestimmung des "Kristallisationsbeginns" ist nicht erfaßbar, in welcher Weise die Keimbildung während der Abkühlung auf den Anfang der Kristallisation anzurechnen ist. Dies kann man aber bei den für eine genügend genaue Analyse erforderlichen Halbwertszeiten vernachlässigen.

7.2 Die Kristallisationskinetik von P Ä S bei tiefen Temperaturen

Die folgende Abb. 18 zeigt nach Avrami lt. Gleichung (6) (S. 36) ausgewertete Kristallisationskurven, welche bei Temperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$ aufgenommen wurden.

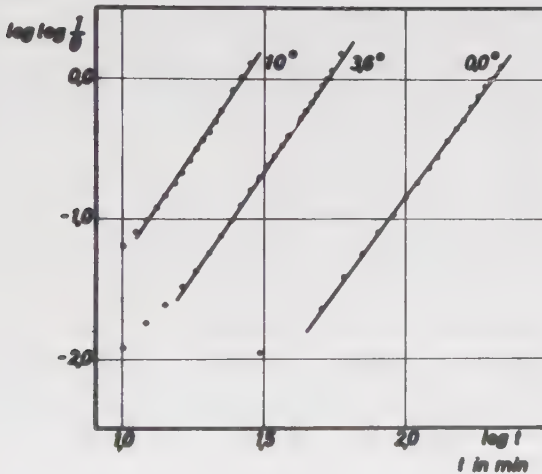


Abb. 18

Avrami-Auswertung von P Ä S ; Temperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$;
 $n = 3$.

Es wurden sowohl elliptische (Einwaage 300 mg) als auch große zylindrische Proben (Einwaage 1,47 g) untersucht. Die Steigungen der Avrami-Geraden ergeben $n = 3$. Das bedeutet nach Tabelle 1 (S. 36) heterogene Keimbildung und kugelförmig lineares Wachstum. Das kugelförmig lineare Wachstum geht eindeutig aus den mikroskopischen Untersuchungen hervor. Man findet aber homogene (thermische) Keimbildung mit unterschiedlich großen Sphärolithen.

Betrachtet man aber Abb. 14 (S. 33), auf der Keimbildung, Sphärolith-Wachstum und die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit zusammengefaßt dargestellt sind, so sieht man, daß in dem hier untersuchten Temperaturbereich die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr groß, die Sphärolith-Wachstumsgeschwindigkeit aber relativ klein ist. Da die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit sehr langsam vor sich geht, ergibt sich folgendes Bild: An anfangs entstehenden Keimen beginnt ein langsames Wachstum, d. h. praktisch gleich große Sphärolithe bestreiten die Bruttokristallisation, welche nach einem Avrami-Exponenten von $n = 3$ vor sich geht. Diese Art von Keimbildung ist im vorherigen Kapitel mit quasi-heterogen bezeichnet worden.

Das eben erhaltene Ergebnis steht auch im Einklang mit anderen mikroskopischen Beobachtungen. Obwohl man dilatometrisch Kristallisationszeiten von einigen Stunden mißt, stellt man im Polarisationsmikroskop fest, daß nach einer "Induktionsperiode" von einigen Minuten eine plötzliche Aufhellung stattfindet. Auch bei der dilatometrischen Messung kann man beobachten, daß die Probe einige Minuten durchsichtig bleibt und dann plötzlich opak wird.

Im Hinblick auf die Avrami-Beziehung muß man eine relativ zur Gesamtkristallisationszeit in sehr kurzem Zeitraum verlaufende homogene Keimbildung als heterogen ansehen, und wir erhalten übereinstimmend mit den theoretischen Forderungen $n = 3$.

7.3 Die Kristallisationskinetik von Polyäthylen-succinat bei hohen Temperaturen

Entsprechend den Forderungen aus Kapitel 6 wurden nur Kristallisationskurven nach Avrami ausgewertet, welche bei Temperaturen $> 60^{\circ} \text{C}$ aufgenommen sind. Abb. 19 zeigt zur

Veranschaulichung einige Auswertungen.

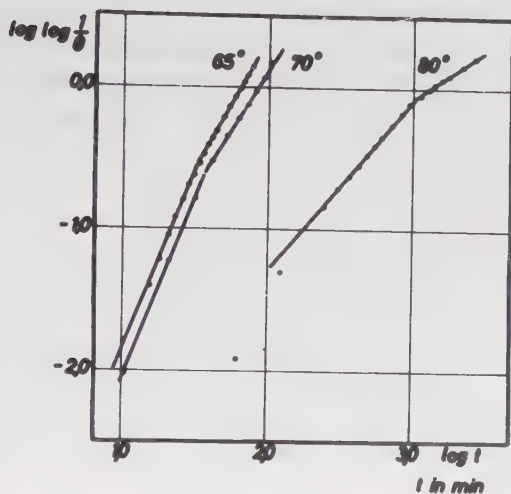


Abb. 19

Avrami-Auswertung; P Ä S ;
 $T_k = 65^\circ$ u. 70° C, $n = 2,5$; $T_k = 80^\circ$ C, $n = 1,2$
 (H-Werte für den ersten Teil der Geraden bis zum Knick)

Man entnimmt der Abb. 19, daß zu einem bestimmten Zeitpunkt (etwa nach der Hälfte der Gesamtkristallisationszeit) die Geraden abknicken. Der Knick ist begründet im Zusammenstoß der einzelnen Sphärolithe, wie durch gleichzeitige mikroskopische Beobachtung festgestellt wurde.

Avrami hat wohl dieses Zusammenstoßen der Kristallite mit in seine Theorie einbezogen. Da es sich aber um eine nach der Statistik entwickelten Theorie handelt, wird für ihre Gültigkeit eine genügend hohe Keimzahl verlangt. Das ist bei P Ä S bei diesen Temperaturen nicht erfüllt, so daß die Avrami-Beziehung nicht mehr auf den gesamten Kristallisationsverlauf angewendet werden kann.

Für den ersten Teil der Kristallisation bis zum Zusammenstoß der Sphärolithe soll trotzdem eine kristallisationskinetische Betrachtung angestellt werden.

Aus Abb. 14 (S. 33) geht hervor, daß in dem hier betrachteten Temperaturbereich ($> 60^{\circ}\text{C}$) die homogene Keimbildung praktisch aufgehört hat. Man kann also annehmen, daß sich die wenigen Keime an den trotz sorgfältiger Reinigung immer vorhandenen Fremdpartikeln der Substanz und der Glaswandung der Dilatometergefäße bilden. Diese Annahme wird auch durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt. Wenn aber später ein neuer Keim durch homogene Keimbildung hinzukommt, so hat das auf die Gesamtkristallisation keinen Einfluß, da die bereits vorhandenen Sphärolithe, welche zu Anfang relativ zahlreich heterogen entstanden sind, an der Bildung von kristalliner Phase ungleich stärker beteiligt sind. Man kann also ohne große Fehler heterogene Keimbildung annehmen.

Für den ersten Teil des Kristallisationsverlaufs bis zum Zusammenstoß der Sphärolithe ergeben sich in dem hier untersuchten Temperaturbereich ($> 60^{\circ}\text{C}$) n -Werte von 3 bis 1. Mit höherer Temperatur nimmt der n -Wert ab und erreicht schließlich sogar Werte von < 1 . Dieser Befund steht durchaus im Einklang mit den folgenden Beobachtungen:

Bei Temperaturen um 60°C stellt man zahlreiche Sphärolithe fest, welche sich noch vollständig kugelförmig ausbilden können und relativ zur Probendimension noch sehr klein bleiben. Da laut Abb. 14 (S. 33) bei dieser Temperatur etwa das Maximum der Sphärolith-Wachstumsgeschwindigkeit ist, kann das Wachstum nicht so stark thermisch gestört werden, wie es bei höherer Temperatur der Fall ist, und es bilden sich regelmäßige Strukturen aus. Man findet übereinstimmend mit Tabelle 1 (S. 36) $n = 3$.

Eine bei Temperaturen $>70^{\circ} - 75^{\circ} \text{ C}$ kristallisierte Probe zeigt nur noch wenige, daher relativ zur Probendimension große Sphärolithe. Diese Sphärolithe können sich nicht mehr vollständig kugelförmig ausbilden, da ihnen dazu nicht genügend Substanz zur Verfügung steht. (Die bevorzugt an der Substanzoberfläche entstehenden Sphärolithe wachsen halbkugelförmig in die Substanz hinein.)

Auch bei mikroskopischen Messungen, bei denen man dünne Substanzschichten untersucht, hat man bei höheren Temperaturen, bei denen sich vergleichsweise zur Substanzdicke große Sphärolithe ausbilden, ein durch die Substanzdecke vorgegebenes scheibenförmiges Sphärolithwachstum.

Bei höheren Temperaturen also, bei denen die entstehenden Sphärolithe größer sind als die Probendimension, liegt gestörtes kugelförmiges Wachstum vor, und wir müssen, wie im Kapitel 6.1 ausführlich beschrieben ist, bei der Avrami-Auswertung n -Werte von <3 bekommen. Dieses wird auch durch die Experimente dieser Arbeit bestätigt (s. Abb. 19).

Bei Temperaturen $>75^{\circ} \text{ C}$ zeigen die mikroskopischen Untersuchungen von P Ä S, daß sich große in ihrer Struktur stark verzerrte zum Teil sternchenartige Sphärolithe bilden, welche eine einwandfreie mikroskopische Messung

der radialen Wachstumsgeschwindigkeit nicht mehr zu-
lassen. Die Abb. 20 zeigt einen bei 75°C entstandenen
Sphärolithen, bei dem ein unregelmäßiges Wachstum schon
deutlich wird:

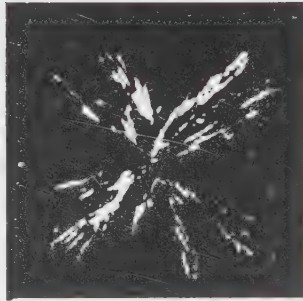


Abb. 20

Unregelmäßig gewachsener Sphärolith;
P Ä S ; $T_k = 75^{\circ}\text{C}$

Nur so ist es zu erklären, daß man bei Temperaturen
 $> 75^{\circ}\text{C}$ bei der Avrami-Analyse n -Werte < 2 erhält, was
flächenhaftes gestörtes Kristallwachstum bedeutet.

8. Zusammenfassung

1. Die Kristallisation von Polyäthylensuccinat ($M = 500 - 2700$) wird in einem Temperaturbereich von -5° bis 80° C sowohl mikroskopisch als auch dilatometrisch untersucht. P Ä S zeigt lineares Sphärolith-Wachstum und homogene Keimbildung. Mit zunehmendem Molekulargewicht wird das Wachstum langsamer, im Gegensatz dazu nimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit zu.
2. Die dilatometrische Methode wird eingehend untersucht. Es wird bei tiefen Temperaturen ($< 10^{\circ}$ C) eine Abweichung von der Linearität der Temperaturabhängigkeit des Kristallisationsgrades festgestellt. Längeres Aufschmelzen der Proben führt zu einer Verlangsamung der Kristallisationsgeschwindigkeit. Zusatz von Glaspulver zur Substanz hat keinen Einfluß.
3. Die Abkühlungszeit der Proben und der Temperaturverlauf während der Messung wird bestimmt. Es wurde folgender Zusammenhang zwischen der bei der Kristallisation auftretenden Maximaltemperatur, der Probendimension und der Halbwertszeit der Kristallisation von P Ä S ermittelt:

$$\Delta T_{\max} = 5,5 \cdot \frac{r}{t_h}$$

Diese Beziehung erlaubt durch einfache Temperaturmessung die Halbwertszeit der Kristallisation zu bestimmen.

4. Eine Gegenüberstellung von Keimbildung und Sphärolith-Wachstum mit dem Verlauf der Gesamtkristallisation von P Ä S ergibt, daß die bei einer be-

stimmten Temperatur maximal erreichbare Anzahl von Keimen in einem zur Gesamtkristallisation vernachlässigbaren Zeitabschnitt durch homogene Keimbildung gebildet wird. Daraus ergibt sich eine Modifizierung der Anwendung der Avrami-Gleichung bei homogener Keimbildung, und man erhält einen n -Wert, wie er für heterogene Keimbildung gefordert wird.

5. Bei der Avrami-Auswertung sind die Konstanten n und k der Avrami-Gleichung stark abhängig von der Festlegung des Kristallisationsbeginns. Die Festlegung des Kristallisationsbeginns nach einer sogenannten Induktionsperiode wird nach den Untersuchungen dieser Arbeit für falsch angesehen und führt bei der Avrami-Analyse zu starken Verfälschungen.
6. Bei P Ä S ist die Avrami-Beziehung bei der Meßmethodik dieser Arbeit nur bei tiefen Temperaturen ($< 10^{\circ}\text{C}$) auf den gesamten Kristallisationsverlauf anwendbar. Man erhält übereinstimmend mit den theoretischen Forderungen $n = 3$. Zwischen 10° und 65°C kristallisiert P Ä S wegen des Einflusses von Abkühlung und Kristallisationswärme nach einem Mechanismus mit ständig sich änderndem n . Bei Temperaturen $> 65^{\circ}\text{C}$ wird nur die Kristallisation vor dem Zusammenstoß der einzelnen Sphärolithe durch die Avrami-Gleichung beschrieben. Man erhält mit zunehmender Temperatur n -Werte von 3 bis < 1 , da sich bei höheren Temperaturen die Sphärolithe nicht mehr vollständig kugelförmig ausbilden können und ihr Wachstum thermisch gestört wird.

9. Literaturverzeichnis

- 1) Ueberreiter, K., Kanig, G., Brenner, A. S.,
J. Pol. Sci. 16, (1955), 53
- 2) Takayanagi, M., Kusumoto, N.,
J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.
62, (1959), 587
- 3) Avrami, M.,
J. Chem. Phys. 7, (1939), 1103
- 4) Avrami, M.,
J. Chem. Phys. 8, (1940), 212
- 5) Avrami, M.,
J. Chem. Phys. 9, (1941), 177
- 6) Boor, J., Mitchell, J. C.,
J. Pol. Sci. A, 1, 1, (1963), 59
- 7) Banks, W., Sharples, A.,
Makrom. Chem. 59, (1963), 233
- 8) Parrini, P., Corrieri, G.,
Makrom. Chem. 62, (1963), 83
- 9) Müller, F. H., Martin, A.,
Koll. Zeitschr. 191, (1963), 1
- 10) Banks, W., Gordon, M., Roe, R.-J., Sharples, A.,
Polymer 4, 1 (1963), 61
- 11) Sharples, A., Swinton, F. L.,
Polymer 4, 1 (1963), 119
- 12) Takayanagi, M.,
Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ. 16, 3 (1957)
- 13) Inoue, M.,
J. Pol. Sci. A, 1, (1963), 2013
- 14) Sheldon, R. P.,
Polymer 4, 2, (1963), 213
- 15) McLaren, J. v.,
Polymer 4, 2 (1963), 175
- 16) Inoue, M.,
J. Pol. Sci. 61, (1962), 343

- 17) Magill, J. H.,
Polymer 3, 4, (1962), 655
- 18) Magill, J. H.,
Polymer 3, 1, (1962), 35
- 19) Hoffmann, J. D., Weeks, J. J.,
J. Chem. Phys. 37, (1962), 1723
- 20) Inoue, M.,
J. Pol. Sci. 55, (1961), 753
- 21) Hatano, M., Kambara, S.,
Polymer 2, 1, (1961), 1
- 22) Rabesiaka, J., Kovacs, A. J.,
J. Appl. Phys. 32, (1961), 2314
- 23) Barnes, W. J., Luetzel, W. G., Price, F. P.,
J. Phys. Chem. 65, (1961), 1742
- 24) Magill, J. H.,
Polymer 2, (1961), 221
- 25) Griffith, J. H., Rånby, B. G.,
J. Pol. Sci. 44, (1960), 369
- 26) Rybníkar, F.,
J. Pol. Sci. 44, (1960), 517
- 27) Inoue, M., Takayanagi, T.,
J. Pol. Sci. 47, (1960), 498
- 28) Falkai, B. v.,
Makrom. Chemie 41, (1960), 86
- 29) Rybníkar, F.,
Coll. Czech. Chem. Comm. 25, (1960), 1529
- 30) Rybníkar, F.,
Coll. Czech. Chem. Comm. 25, (1960), 1540
- 31) Mayer, J., Belusa, J., Laníková, J.,
Kunststoff-Rundschau 1, (1960), 39, 373
- 32) Rohleder, J., Stuart, H. A.,
Makrom. Chemie 41, (1960), 110
- 33) Cefelin, P., Chmelir, M., Wichterle, O.,
Coll. Czech. Chem. Comm. 25, (1960), 1267
- 34) Buchdahl, R., Miller, R. L., Newman, S.,
J. Pol. Sci. 36, (1959), 215

- 35) Marker, L., Hay, P. M., Tilley, G. P.,
Early, R. M., Sweeting, O. J.,
J. Pol. Sci. 38, (1959), 33
- 36) Falkai, B. v., Stuart, H. A.,
Koll. Zeitschr. 162, (1959), 138
- 37) Griffith, J. H., Ranby, B. G.,
J. Pol. Sci. 38, (1959), 107
- 38) Hoffmann, J. D., Weeks, J. J., Murphey,
J. Res. Nat. Bur. Stand, A 63, (1959), 67
- 39) Kahle, B., Stuart, H. A.,
J. Pol. Sci. 25, (1957), 485
- 40) Kahle, B.,
Zeitschr. f. Elektrochemie 61, (1957), 1318
- 41) Dörffurt, H.,
Dissertation, T. H. Aachen (1956)
- 42) Flory, P. J., McIntyre, A. O.,
J. Pol. Sci. 18, (1955), 592
- 43) Keller, A., Morgan, L. B., Hartley, F. D.,
Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 247, (1955), 13
- 44) Mandelkern, L.,
J. Appl. Phys. 25, (1954), 830
- 45) Reding, F. P.,
J. Appl. Phys. 25, (1954), 848
- 46) Allen, P. W.,
Trans. Farad. Soc. 48, (1952), 1178
- 47) Price, F. P.,
J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), 311
- 48) Chiang, R.,
J. Pol. Sci. A 1, (1963), 2765
- 49) Limbert, F. J., Baer, E.,
J. Pol. Sci. A 1, (1963), 3317
- 50) Rybníkar, F.,
J. Pol. Sci. A 1, (1963), 2031
- 51) Mecke, R., Schupp, R. L.,
Zeitschr. f. Elektrochemie 52, (1948), 40
- 52) Holtschmidt, H.,
Diplomarbeit, Freiburg (1950)

- 53) Ueberreiter, K., Steiner, K.,
unveröffentlichte Messungen
- 54) Carothers, W. H.,
Coll. Papers (1940), 45
- 55) Ueberreiter, K., Orthmann, H. J.,
Kunststoffe 48, (1958), 525
- 56) Tammann, G.,
Agregatzustände, Leipzig (1923)
- 57) Volmer, M.,
Kinetik der Phasenbildung, Dresden (1939)
- 58) Wood, L. A., Bekkedahl, N.,
J. Appl. Phys. 17, (1946), 362
- 59) Ueberreiter, K., Kanig, G.,
Zeitschr. f. Glas- und Hochvakuum-Technik 11,
(1953)
- 60) Jander, K.,
Dissertation, T. U. Berlin, noch unveröffent-
licht
- 61) Ueberreiter, K.,
Nitsche/Wolf, Kunststoffe I, 8. (1962), 190

Lebenslauf

Am 26. November 1932 wurde ich, Klaus Steiner, als Zwillingssohn des Angestellten Richard Steiner und seiner Ehefrau Emmi. geb. Woznitzka, in Beuthen (Oberschlesien) geboren. Im Jahre 1936 siedelten wir von dort nach Bassum (bei Bremen) über.

Ich besuchte das humanistische Alte Gymnasium zu Bremen bis zum Abitur (Ostern 1952).

Zum Sommersemester 1953 begann ich mein Chemie-Studium an der Universität Innsbruck. Im Wintersemester 1954/55 setzte ich das Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin fort. Die Vorprüfung zur Diplomprüfung bestand ich im Herbst 1956, die Diplomprüfung im Frühjahr 1960. Im Anschluß daran fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Ueberreiter im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft die Diplomarbeit an.

In diesem Institut bin ich seit Januar 1962 mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer auf dem Gebiet der Physik, Mineralogie und Geologie waren die Herren Professoren Lassen, Honerjäger, Mehnert und Richter. Meine anorganische, organische und physikalisch-chemische Ausbildung erhielt ich bei den Herren Professoren Jahr, Schenk, Reuter, Hayek, Lautsch, Riemschneider, Broser, Stranski, Plieth und insbesondere bei Herrn Professor Ueberreiter.

